ÜBER DERIVATE

DER

CINNAMENYLPROPIONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

JACOB STERN

aus Obermoschel (Pfalz).

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0142

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt. Ich spreche meinem hochverehrten Lehrer für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank aus.

Einleitung.

Die Untersuchung der Bromwasserstoffadditionsprodukte der einbasischen ungesättigten Säuren durch Fittig und seine Schüler führte zur Entdeckung sehr interessanter Gesetzmässigkeiten, die durch die relative Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe bedingt sind. Insbesondere zeichnen sich die γ- und δ-Halogensäuren aus, beim Kochen mit Wasser und beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium in der Kälte in Lactone überzugehen. In der Hoffnung, zu ähnlichen Regelmässigkeiten zu gelangen, wurden die Bromadditionsprodukte der einbasischen ungesättigten Säuren, welche das Brom in βγ- oder γδ-Stellung enthalten, einer näheren Untersuchung unterzogen. Die erste hierhergehörige Arbeit ist von Messerschmidt[1]. Nach den Angaben Messerschmidts wird die Dibromvaleriansäure (γδ) beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium in ein gebromtes Lacton und das erhaltene Bromvalerolacton beim Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz der Dioxysäure, der Dioxyvaleriansäure, übergeführt.

Einen weitern Beitrag über das Verhalten der Bromadditionsprodukte dieser ungesättigten Säuren liefert uns die Dibrompiperhydronsäure. Nach Weinstein[2] geht die Dibrom

---

[1] Ann. 208, S. 210.

[2] Ann. 227, S. 31.

piperhydronsäure, deren Constitution sicher als eine βγ-Säure bewiesen wurde, bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium in eine Ketonsäure, die Piperoketonsäure über. Weinstein erklärt diesen Uebergang durch Annahme intermediärer Produkte, eines gebromten und eines ungesättigten Lactons. Es konnte auch bei dieser Reaktion ein neutraler, bromhaltiger Körper erhalten werden; denselben aber vollständig rein darzustellen war unmöglich.

Weitere Angaben über das Verhalten der Bromadditionsprodukte dieser ungesättigten Säuren gegen kohlensaures Natrium und Wasser werden uns durch die Arbeit von Schiffer gegeben.

Schiffer geht hierbei von der Phenyldibrombuttersäure, die das Brom in βγ-Stellung enthält, und von der Dibromvaleriansäure aus. Die Untersuchungen von Messerschmidt über die Dibromvaleriansäure waren nicht hinreichend scharf ausgeführt, so dass auch hier die Bildung einer Ketonsäure, der Lävulinsäure, nicht ausgeschlossen war.

Die Phenyldibrombuttersäure gibt bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium in der Kälte ein gebromtes Lacton und ein Oxylacton. Das gebromte Lacton lässt sich durch Kochen mit Wasser in eine Ketonsäure, in die Benzoylpropionsäure, überführen.

Die Versuche von Schiffer über das Verhalten der Dibromvaleriansäure bestätigen diejenigen von Messerschmidt. Die Dibromvaleriansäure kann zunächst mit kohlensaurem Natrium in ein gebromtes Lacton und dieses durch Kochen mit Wasser in eine Dioxysäure übergeführt werden. Die Dioxysäure geht bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in ein Oxylaction über.

Nach diesen Untersuchungen verhalten sich die Bromadditionsprodukte der ungesättigten Säuren, welche das Brom in βγ- oder γδ-Stellung enthalten, verschieden. Bevor jedoch

hieraus eine bestimmte Schlussfolgerung gezogen werden konnte, mussten hierfür mehr Beweise geliefert werden.

Es trat nun zunächst die Frage auf, ob die Bromadditionsprodukte der ungesättigten Säuren der aromatischen Reihe, welche das Brom in $\gamma\delta$-Stellung enthalten, ein der Dibromvaleriansäure analoges Verhalten zeigen würden.

In dieser Absicht wurde die der Dibromvaleriansäure entsprechende Phenyldibromvaleriansäure einer nähern Untersuchung unterzogen.

Darstellung der Cinnamenylacrylsäure und Cinnamenylpropionsäure.

Da ich zu meiner Arbeit grössere Mengen von Cinnamenylacrylsäure und Cinnamenylpropionsäure bedurfte, so mögen an dieser Stelle einige Angaben über die Darstellung dieser Säuren gemacht werden. Die Cinnamenylacrylsäure wurde nach Perkin[1] aus Zimmtaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellt. Fein gepulvertes und bei 130° getrocknetes essigsaures Natrium wurde im Verhältnis der Molekulargewichte mit Essigsäureanhydryd in einem geräumigen Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden war, gemischt und hierauf ein Molekulargewicht Zimmtaldehyd zugegeben. Es erwiess sich am zweckmässigsten, dieses Gemisch 3 Tage auf 140—145° in einem Paraffinbade zu erhitzen. Die ganze Masse wurde dann unter Abscheidung von Krystallen fest. Als praktischte Verarbeitungsweise des Reaktionsproduktes ergab sich folgende :

Das Produkt, eine gelbbraune Masse, wurde mit Wasser in einen grösseren Kolben gebracht und hieraus der nicht in die Reaktion eingetretene Aldehyd mit Wasserdämpfen überdestilliert. Der Destillationsrückstand enthielt die Säure teils an Alkali gebunden, teils in freiem Zustande. Aus dem durch Filtration von Harz befreiten Filtrate wurde die Cinnamenylacrylsäure durch Zusatz von Salzsäure als weisse bis schwach gelblich gefärbte, blättrige Masse abgeschieden. Das Harz enthält noch beträchtliche Mengen an Cinnamenylacrylsäure eingeschlossen, die ihm durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium entzogen wurden. Zur

---

[1] Chem. Soc. 1877 I, S. 403.

Reinigung der Säure wurde das Rohprodukt aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser krystallisirt. Die reine Cinnamenylacrylsäure krystallisirt aus diesem Gemische von Alkohol und Wasser in prächtigen weissen Prismen, die sich beim Abfiltriren zu weissen Aggregaten vereinigen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 165—166°. Sie ist in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich; schwer löslisch in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Chloroform löst sie ziemlich leicht. Die Ausbeute an reiner Säure betrug ca. 25 % des angewandten Aldehyds. Gleichzeitig wurden von je 100 gr angewandten Aldehyds etwa 30 gr zurückgewonnen. Derselbe wurde zur Darstellung weiterer Säure benutzt.

Die Cinnamenylacrylsäure wurde nach Perkin,[1] Baeyer[2] und Jackson durch Reduktion mit Natriumamalgam in die Cinnamenylpropionsäure übergeführt. Je 3 gr reiner Cinnamenylacrylsäure wurden in einem dickwandigen Kolben in heissem Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die 8fache Menge Natriumamalgam unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich zugegeben. Zeitweise wurde mit etwas Schwefelsäure neutralisirt, so dass die Lösung immer nur schwach alkalisch reagirte.

Hierauf wurde vom Quecksilber abfiltrirt, die Lösung eingedampft und von auskrystallisirtem schwefelsauren Natrium durch Filtration getrennt. Salzsäure schied aus der concentrirten Lösung des Natriumsalzes die Cinnamenylpropionsäure als ein Oel ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Das Oel wurde selbst nach längerem Stehen im Exsiccator nicht fest, eine Probe erstarrte jedoch im Kältegemisch und brachte dann auch durch Berührung die ölige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Krystallisiren. Die Säure wurde auf diese

---

[1] Chem. Soc. 1877 I, S. 403.

[2] Ber. 13, S. 115.

Weise in Form grosser, farbloser Blättchen erhalten, welche bei 29—30° schmelzen. Für meine Versuche erwies sich eine nach dieser Methode dargestellte Hydrosäure genügend rein und bedurfte nicht der weiteren Reinigung durch Krystallisation. Aus Ligroin im Kältegemisch scheidet sie sich in spiessigen, keilförmigen Gebilden ohne Veränderung des Schmelzpunktes ab.

Bromwasserstoffadditionsprodukt der Cinnamenylpropionsäure.

Phenylbromvaleriansäure.

$C_{11}H_{11}BrO^2$.

Nach den Versuchen von Baeyer und Jackson[1] gibt die Cinnamenylpropionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt. Sie untersuchten das erhaltene Produkt nicht weiter. Ich stellte diese Verbindung auf folgende Weise dar.

3 gr Cinnamenylpropionsäure wurden in einem Stöpselcylinder unter guter Eiskühlung mit etwa dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und gehörig durchgeschüttelt. Die Säure löste sich nach längerem Durchschütteln allmählich auf. Schon nach kurzer Zeit trennte sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die obere das Bromwasserstoffadditionsprodukt, ein braungelb gefärbtes Oel, ist. Das Oel wurde nun noch einige Tage unter Abkühlung und häufigem Durchschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung gelassen. Dabei wurde die obere Schicht immer dickflüssiger und erstarrte nach 2—3 Tagen vollständig zu einem Krystallkuchen.

---

[1] Ber. 13, S 115.

Bei wiederholter Darstellung dieser Verbindung konnte man die Darstellungsweise vereinfachen, indem man zu dem als Oel abgeschiedenen Additionsprodukt ein Pratikelchen fester Phenylbromvaleriansäure gab, wodurch innerhalb weniger Minuten die obere Schicht zur Krystallisation gebracht wurde. Der Krystallkuchen wurde hierauf von der Bromwasserstoffsäure abfiltrirt, zerdrückt und auf einem Uhrglase ausgebreitet, in einem Exsiccator über feuchtem Kalihydrat von Bromwasserstoff, über Schwefelsäure von Wasser befreit. Das auf diese Weise erhaltene Additionsprodukt ist schwach gelblich gefärbt.

Es ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform leicht löslich. Ligroin nimmt es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas leichter auf. In schönen weissen, prismatischen Kryställchen erhält man die Verbindung, wenn man sie in Chloroform unter schwachem Erwärmen löst und Ligroin bis zur schwachen Trübung zugibt. Sie schmilzt bei 58—59°.

Die Analyse des aus Chloroform und Ligroin krystallisirten Additionsproduktes ergab folgendes Resultat :

0,2596 gr Substanz lieferten 0,191 gr BrAg.

Für $C_{11}H_{11}BrO_2$

	berechnet	gefunden
Br	31,13	31,30

Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproduktes der Cinnamenylpropionsäure beim Kochen mit Wasser.

Phenylvalerolacton.

$C_{11}H_{11}O_2$.

Wie die Bromwasserstoffadditionsprodukte einer grösseren Anzahl ungesättigten Säuren, welche das Br-Atom in γ- oder δ-Stellung enthalten, beim Kochen mit Wasser oder Ein-

wirkung von kohlensaurem Natrium in Lactone übergehen, ebenso wurde aus der Phenylbromvaleriansäure bei der Zersetzung mit Wasser ein Lacton, das Phenylvalerolacton, erhalten.

10 gr des Bromwasserstoffadditionsproduktes wurden in einem Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler verbunden war, mit etwa der 10—15 fachen Menge Wasser übergossen und erhitzt. Die Krystalle schmolzen anfangs zusammen und bildeten ein Oel, das nach $^1/_2$ stündigem Kochen verschwunden war. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Natrium in der Kälte alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren ein Oel, das selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Dagegen erstarrte eine Probe in einem Kältegemisch und brachte durch Berührung das ölige Lacton zur Krystallisation. Das auf diese Weise erhaltene Lacton wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält es aus Chloroform in dicktafelartigen Krystallen vom Schmelzpunkte 33°.

Die Analyse des aus Chloroform krystallisirten Lactons ergab folgendes Resultat:

0,2087 gr Substanz lieferten 0,5723 gr CO_2 und 0,1303 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{12}O_2$

	berechnet	gefunden
C	75 %	74,84 %
H	6,82 %	6,93 %

Das Phenylvalerolacton ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Wie alle Lactone ist es mit Wasserdämpfen flüchtig. Es besitzt einen pfeffermünzartigen Geruch. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Aus heisser wässeriger Lösung

scheidet sich das Lacton beim Erkalten milchig ab. Gibt man zu seiner heissgesättigten Lösung in Wasser ein Partikelchen festes Lacton nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur, so scheidet sich dasselbe daraus in weissen Täfelchen vom Schmelzpunkte 33° ab.

Um zu sehen, ob beim Kochen der Phenylbromvaleriansäure mit Wasser neben dem Lacton noch ein anderes Produkt, eine Säure, entstanden war, wurde die mit Aether extrahirte alkalische Flüssigkeit angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein Oel, das zum Zwecke der Ueberführung etwaiger vorhandenen Oxysäure als Lacton mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure kurze Zeit gekocht, in der Kälte mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Auf diese Weise wurden noch geringe Mengen Phenylvalerolacton erhalten.

Der angesäuerten Lösung wurde mit Aether eine dicke, gelbgefärbte Flüssigkeit entzogen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirte. Die erhaltene Säure ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin äusserst schwer löslich. Sie bildete sich jedoch nur in solch geringer Menge, dass auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden musste.

Verhalten der Phenylbromvaleriansäure gegen kohlensaures Natrium.

Bringt man fein gepulverte Monobromphenylvaleriansäure in einem Kölbchen mit Wasser und kohlensaurem Natrium zusammen, so löst sie sich beim Durchschütteln unter Bildung ihres Natriumsalzes klar auf. Die Lösung trübt sich aber, indem unter Abspaltung von Bromnatrium Lacton entsteht. Das Lacton scheidet sich in der Flüssigkeit milchig ab und kann hieraus auf Zusatz eines festen Partikelchens dieser Verbin-

dung als ein weisses Pulver erhalten werden. Dasselbe zeigt sowohl direkt, wie nach dem Krystallisiren aus Chloroform und Ligroin den Schmelzpunkt 33°.

Phenyloxyvaleriansaure Salze.

Beim Kochen des Phenylvalerolactons mit Basen entstehen leicht die Salze der Oxysäure.

Phenyloxyvaleriansaures Baryum.

$(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$.

Das Lacton wurde ca. $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem Barythydrat am Rückflusskühler gekocht. Die durch Einleiten von Kohlensäure und Filtration von überschüssigem Baryt befreite Lösung wird stark eingeengt. Sie scheidet beim Stehen an der Luft nichts aus. Nach längerem Verweilen der Lösung des Salzes im Exsiccator trocknete dieselbe zu einer spröden, glasigen, schwach gelblich gefärbten Masse ein. Dieselbe wurde in heissem absoluten Alkohol gelöst und von in geringer Menge vorhandenem kohlensauren Baryum abfiltrirt. Aus nicht zu verdünnter Lösung in absolutem Alkohol schied sich das Salz als ein weisses, amorphes Pulver ab. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Das aus alkoholischer Lösung erhaltene und über Schwefelsäure getrocknete Salz ist nicht hygroskopisch. Bei 100° zersetzt es sich nicht.

0,2515 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferte 0,1118 gr $BaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ba

	berechnet	gefunden
Ba	26,19 %	26,13 %

Phenyloxyvaleriansaures Calcium.

$(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca$.

Die Darstellung des phenyloxyvaleriansauren Calciums geschah in analoger Weise wie die des Baryumsalzes.

Auch hier konnte das Salz nicht aus Wasser krystallisirt erhalten werden. Nach dem Eintrocknen seiner wässerigen concentrirten Lösung über Schwefelsäure blieb es als eine farblose, glasige Masse zurück, welche in heissem absoluten Alkohol gelöst wurde.

Aus heisser Lösung in absolutem Alkohol schied sich das Calciumsalz ähnlich wie das Baryumsalz als ein weisses, amorphes Pulver ab. Dieses Salz zeigt ganz dieselben Eigenschaften wie das phenyloxyvaleriansaure Baryum. Es ist in Wasser äusserst leicht, in heissem Alkohol leicht löslich. Kalter absoluter Alkohol nimmt das Salz weniger leicht auf. Beim Trocknen bei 100° ist das Calciumsalz beständig.

0,2333 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0817 gr $CaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	9,39 %	9,48 %

Phenyloxyvaleriansaures Silber.

$C_{11}H_{13}O_3Ag$.

Eine in der Kälte gesättigte wässerigre Lösung des reinen Calciumsalzes wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, worauf das Silbersalz als ein weisser, käsiger Niederschlag ausfiel, der in kaltem Wasser schwer löslich ist und von heissem Wasser leichter gelöst wird. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Salz lässt

sich aus heissem Wasser krystallisiren und wird daraus in blättrigen Gebilden erhalten. Jedoch ist diese Krystallisation immerhin mit Verlust verbunden, da sich ein Teil des Salzes hierbei zersetzt. Das direkt durch Fällung erhaltene Silbersalz ist gegen Licht sehr wenig empfindlich. Es färbt sich selbst beim Trocknen bei 50—60° nur ganz schwach rosarot.

Zur Analyse wurde es zuerst im Exsiccator und dann bei 50—60° getrocknet.

0,2033 gr Substanz lieferten im Porzellantiegel 0,0728 gr Ag.

0,2304 gr Silbersalz lieferten 0,3680 gr CO_2 und 0,0964 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{13}O_3Ag$

	berechnet	gefunden
C	43,85 %	43,58 %
H	4,32 %	4,64 %
Ag	35,88 %	35,85 %

Phenyloxyvaleriansäure.

$C_{11}H_{14}O_3$.

Im Allgemeinen sind die γ- (und δ-) Oxysäuren äusserst unbeständig. Sie zerfallen beim Freiwerden aus ihren Salzen in Lactone und Wasser. In der Fettreihe sind bis jetzt keine beständigen γ- (oder δ-) Oxysäuren bekannt. In der aromatischen Reihe ist die Phenyl-γ-oxybuttersäure[2] zu erwähnen. Letzterer entspricht die von mir dargestellte durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Phenyloxyvaleriansäure.

Zur Darstellung der Oxysäure wurde das oxysaure Calcium benutzt.

Fittig und Jayne: Ann. 216, S. 106.

Das reine Calciumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und unter guter Abkühlung mit einer zur vollständigen Zersetzung des Salzes ungenügenden Menge sehr verdünnter Salzsäure tropfenweise versetzt und die in Freiheit gesetzte Säure sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieb eine verästelte, aus prismatischen Kryställchen bestehende weisse Masse zurück. Dieselbe wurde in einem Bechergläschen mit aufgelegtem Uhrglase auf dem Wasserbade bei 60—70° in Wasser gelöst. Die heisse Lösung schied nach dem Erkalten weisse Nädelchen ab. Die erhaltene Säure ist in warmem Wasser leicht löslich; ebenso wird sie von Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, von Ligroin jedoch schwer aufgenommen.

Die aus Wasser krystallisirte Säure schmilzt bei 101 bis 102°. Zur Analyse wurde aus Wasser krystallisirte und an der Luft getrocknete Säure angewandt.

Die Analyse ergab, wie erwartet, die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3$.

0,2568 gr Substanz lieferten 0,6379 gr CO_2 und 0,1695 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{14}O_3$

	berechnet	gefunden
C	68 %	67,76 %
H	7,22 %	7,33 %

Lässt man die Oxysäure einige Tage über Schwefelsäure stehen, so ist keine Veränderung daran bemerkbar. Nach längerem, 3—4wöchentlichem Verweilen im Exsiccator geht sie allmählich in eine ölige Flüssigkeit über, welche auf Zusatz eines Partikelchens festen Lactons erstarrte. Eine Schmelzpunktsbestimmung der aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirten erstarrten Masse ergab, dass sich aus der Phenyloxyvaleriansäure das Phenylvalerolacton gebildet hatte.

Beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser geht sie, wie schon aus der Darstellung des Lactons ersichtlich, sofort und vollständig in das Lacton über.

Bromadditionsprodukt der Cinnamenylpropionsäure.

Phenyldibromvaleriansäure.

$C_{11}H_{12}Br_2O_2$.

Die Phenyldibromvaleriansäure wurde zuerst von Bæyer[1] und Jackson dargestellt.

In einem mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Cylinder, in den ein Tropfrichter und eine Chlorcalciumröhre einmündeten, wurden 10 gr Cinnamenylpropionsäure in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu unter Abkühlung eine Lösung von 9,09 gr Brom in dem mehrfachen Volumen Schwefelkohlenstoff (auf 1 Molekül Säure 2 Atome Brom) einfliessen gelassen. Das Brom wird unter Entfärbung absorbirt; erst gegen Schluss wird die Einwirkung etwas langsamer. Der letzte Tropfen der hinzugesetzten theoretisch berechneten Brommenge verursacht eine bleibende rötliche Färbung. Wenn man gut abkühlt, das Brom langsam einträgt und mit wasserfreien Materialien arbeitet, so ist keine Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Beim Oeffnen des Glases wird durch die Feuchtigkeit der Luft eine geringe Bromwasserstoffentwicklung veranlasst.

Der Schwefelkohlenstoff wird aus der Lösung entfernt, indem man einen trockenen Luftstrom durchsaugt. Nach dem Verdunsten hinterbleibt das Dibromid, teils in Prismen krystallisirt, teils als eine amorphe, gelblich gefärbte Masse. Es

[1] Ber. 13, S. 115.

wird zur Reinigung aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt. Man löst es zu diesem Zwecke in wenig Chloroform unter gelindem Erwärmen auf und gibt zu dieser filtrirten Lösung Ligroin bis zur schwachen Trübung zu. Die Phenyldibromvaleriansäure scheidet sich dann in kleinen, rhomboederähnlichen Kryställchen ab. Aus sehr verdünnten Lösungen in Chloroform und Ligroin erhält man nach längerem Stehen derselben diese Verbindung in grossen Krystallconglomeraten.

Zur Reinigung grösserer Mengen von Phenyldibromvaleriansäure ist es vorteilhaft, dieselbe aus ihrer Lösung in wenig Chloroform durch Ligroin im Ueberschuss auszufällen. Sie wird auf diese Weise als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Das Dibromid ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Die aus Chloroform und Ligroin krystallisirte Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 109—110°. Zur Brombestimmung wurde die Substanz zunächst in Exsiccator und hierauf bei 70° getrocknet.

0,2343 gr Bromadditionsprodukt lieferten 0,2661 gr BrAg.

Für $C_{11}H_{12}Br_2O_2$

	berechnet	gefunden
Br.	47,62 %	48,3 %

Die Cinnamenylpropionsäure wird durch Addition von 2 Atomen Brom fast quantitativ in die Phenyldibromvaleriansäure übergeführt.

Verhalten der Phenyldibromvaleriansäure gegen kohlensaures Natrium.

5 gr fein zerteilter in wenig Wasser suspendirter Phenyldibromvaleriansäure wurden in einem Kölbchen nach und

nach mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 1,2 gr kohlensaurem Natrium übergossen. (Auf 1 Molekulargewicht Säure ca. $^3/_4$ Molekulargewicht kohlensaures Natrium.) In dem Masse als kohlensaures Natrium zugesetzt wurde, löste sich die Säure beim Umschütteln auf. Das Ganze wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trübte sich die klare Lösung, und es schied sich allmählich ein weisser, pulveriger Körper ab. Derselbe wurde nach 24stündigem Stehen von der Flüssigkeit abfiltrirt. Das Filtrat reagirte noch alkalisch und lieferte bei mehrtägigem Stehen noch geringe Mengen dieses weissen Pulvers. Das auf diese Weise erhaltene neutrale Produkt ist bromhaltig. Es ist in Chloroform leicht, in Aether schwer und in Ligroin sehr schwer löslich.

Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in Prismen. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Chloroform und Ligroin um. Man löst den Körper unter gelindem Erwärmen in wenig Chloroform und gibt Ligroin bis zur schwachen Trübung hinzu. Er scheidet sich hieraus in spiessigen, grossen, weissen Krystallen ab, die sich zu kreuzförmigen Gebilden vereinigen und beim Absaugen eine aus atlasglänzenden Blättchen bestehende Masse ergeben. Wird Ligroin im grossen Ueberschuss, bis zur starken Trübung, zu seiner Lösung in Chloroform zugesetzt, so wird er als weisses krystallinisches Pulver gefällt. Aus sehr verdünnten Lösungen in Chloroform und Ligroin erhält man ihn in 1—2 cm langen, weissen Nadeln. Die aus Chloroform und Ligroin krystallisirte Substanz schmilzt bei 139—140° unter Rotfärbung und Zersetzung. Zur Analyse wurde die durch Krystallisation aus Chloroform und Ligroin gereinigte Substanz benutzt, die zunächst im Exsiccator und dann bei 80° getrocknet wurde.

Die Analyse ergab, dass diese Verbindung das Phenylbromvalerolacton $C_{11}H_{11}BrO_2$ war.

0,2685 gr Substanz gaben 0,1193 gr BrAg.

0,2655 gr Substanz lieferten 0,5079 gr CO_2 und 0,1121 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{11}BrO_2$

	berechnet	gefunden
C	51,76	52,16
H	4,31	4,66
Br	31,37	31,50

Aus 5 gr Phenyldibromvaleriansäure wurden auf diese Weise 2,5 gr Phenylbromvalerolacton erhalten.

Um zu sehen, ob sich bei der Behandlung der Phenyldibromvaleriansäure mit kohlensaurem Natrium neben dem gebromten Lacton noch ein anderes neutrales Produkt gebildet hatte, wurde die durch Filtration von dem gebromten Lacton getrennte alkalische Flüssigkeit öfters mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel, das beim Stehen Krystalle von Phenylbromvalerolacton in ganz geringer Menge abschied. Durch Abgiessen des Oeles von den Krystallen und Nachwaschen mit etwas Aether konnten zwar diese rein erhalten werden. Die ölige Flüssigkeit schied immer wieder und oft erst nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure gebromtes Lacton in sehr geringer Menge ab. Es konnte auf diese Weise keine vollständige Trennung der beiden neutralen Produkte erzielt werden. Das erhaltene Oel war schwach bromhaltig, da es noch gebromtes Lacton gelöst enthielt. Einer weiteren Reinigung wurde dieser flüssige, neutrale Körper nicht unterworfen und konnte auch einer solchen nicht unterstellt werden.

Es musste auf eine Analyse, die die Zusammensetzung des Produktes ergeben sollte, verzichtet werden. Dagegen konnte aus spätern Resultaten ein Rückschluss auf seine Constitution gemacht werden.

Wie oben erwähnt, erhält man bei der Behandlung der Phenyldibromvaleriansäure mit kohlensaurem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur eine gute Ausbeute an gebromtem Lacton. Der flüssige neutrale Körper bildete sich hierbei nur in untergeordneter Menge. Dagegen ändern sich die Verhältnisse sehr erheblich, wenn die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50—60° beschleunigt wird. Man erhält dann in überwiegender Quantität flüssiges neutrales Produkt. Aus 4 gr Dibromid wurde bei gelindem Erwärmen mit Wasser und der berechneten Menge kohlensaurem Natrium nur 1 gr Phenylbromvalerolacton erhalten.

Verhalten des Phenylbromvalerolacton beim Kochen mit Wasser.

Phenylangelicalacton.

$C_{11}H_{10}O_2$.

5 gr gebromtes Lacton wurden in einem geräumigen Kolben mit etwa 1 Liter Wasser 7—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das gebromte Lacton ging nur äusserst langsam in Lösung, bis nach etwa 5—6 stündigem Kochen innerhalb weniger Minuten vollständige Lösung eintrat. Die Flüssigkeit reagirte sauer. Es hatte bei der Reaktion Bromwasserstoffabspaltung stattgefunden, wie durch die in einer Probe der Flüssigkeit angestellte Reaktion auf Brom bewiesen wurde. Die heisse Lösung schied beim Erkalten Oeltröpfchen ab, die ihr alsdann durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurden. Der Aetherauszug war ein Oel von sehr angenehmem aromatischen Geruche, das bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Selbst bei —17° erstarrte es nicht.

Aus 5 gr gebromtem Lacton wurden beim Kochen mit Wasser 3 gr dieses Oels erhalten. Zum Zweck der Trennung

neutraler und saurer Bestandtheile wurde das auf diese Weise dargestellte Produkt in einem Cylinder mit Wasser übergossen und unter gehörigem Umschütteln mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der alkalischen Flüssigkeit entzog Aether eine dicke, gelb gefärbte Flüssigkeit. Aus 2 gr angewandtem Oel wurden auf diese Weise 1,5 gr neutrales Produkt erhalten.

Die hierauf angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug stellte ein braungelbes Oel dar. Es wurden auf diese Weise 0,3 gr dieser Säure gewonnen.

Das Oel, das durch Kochen des Phenylbromvalerolacton mit Wasser erhalten wurde, besteht demnach aus einem neutralen und sauren Produkte.

a) Neutraler Körper.

Der neutrale Körper ist eine schwach gelb gefärbte, schwer bewegliche Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch. Er wird beim Stehen über Schwefelsäure nicht fest und erstarrt nicht in einer Kältemischung. In Aether ist er sehr leicht löslich; von Wasser wird er schwer aufgenommen. Zur Analyse wurde die über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz verwandt. Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_2$, die einem Lacton zukommt, welches zwei Wasserstoffatome weniger als das Phenylvalerolacton enthält.

0,2585 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,7161 gr CO_2 und 0,0066 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{10}O_2$

	berechnet	gefunden
C	75,86 %	75,55 %
H	5,74 %	5,84 %

Das gebromte Lacton war demnach beim Kochen mit Wasser unter Bromwasserstoffentwicklung in das ungesättigte Lacton übergegangen.

b) Saurer Körper

ist die später zu betrachtende Phenyllävulinsäure. Ihre Bildungsweise ist bei dieser Reaktion als eine secundäre anzunehmen.

Verhalten des Phenylangelicalactons beim Kochen mit Barytwasser.

Phenyllavulinsäure.

$C_{11}H_{12}O_3$.

2 gr Phenylangelicalacton wurden mit überschüssigem Barytwasser ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat Lösung des Oeles ein. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren eine dicke, gelb gefärbte Flüssigkeit, die zur Trennung etwa vorhandener neutraler und saurer Produkte mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt wurde. Ich schüttelte hierauf mit Aether aus und erhielt beim Verdunsten des Aethers keinen merklichen Rückstand. Die alkalische Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug war eine gelb gefärbte, schwer bewegliche Flüssigkeit, die beim Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. In einer Kältemischung erstarrte die Säure und brachte durch Berührung flüssige Säure bei gewöhnlicher Temperatur in radialstrahligen, feinfaserigen Massen zum Krystallisiren. Die Säure ist in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer lösslich. In Wasser ist sie verhältnissmässig

leicht löslich. Aus ihrer heissgesättigten Lösung in Wasser scheidet sie sich beim Erkalten milchig ab und ist dann nicht durch Zusatz eines Partikelchens fester Säure zum Krystallisiren zu bringen. Beim Abkühlen in Eiswasser scheidet die milchige Flüssigkeit die Säure als schneeweisse, baumförmige Gebilde ab, welche beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in die obige Säure übergehen. Die Säure wird zu ihrer Reinigung am zweckmässigsten aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt. Man löst sie in der Wärme in Chloroform und gibt Ligroin bis zur Trübung zu. Sie krystallisirt hieraus in grossen seidenglänzenden, feinen Nadeln, welche abgesaugt eine Masse von atlasartigem Glanze bilden. Die krystallisirte Säure schmilzt constant bei 55—56° und hat, wie die Analyse ergibt, die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$. Zur Analyse wurde die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz benutzt.

0,2118 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5345 gr CO_2 und 0,1219 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{12}O_3$

	berechnet	gefunden
C	68,75 %	68,82 %
H	6,25 %	6,41 %

Die Formel $C_{11}H_{12}O_3$ entspricht der Ketonsäure, welche aus dem ungesättigten Lacton, dem Phenylangelicalacton beim Kochen mit Barytwasser durch Wasseraufnahme entstanden ist. Der Bezeichnung Phenylangelicalacton gemäss wird diese Säure als Phenyllävulinsäure zu bezeichnen sein. Die Ueberführung des ungesättigten Lactons in die Ketonsäure verlief fast quantitativ.

Wie das Phenylangelicalacton durch Kochen mit Barytwasser in die Phenyllävulinsäure übergeführt wird, ebenso geht dasselbe auch bei längerem Kochen mit Wasser in die Phenyllävulinsäure über. Es entsteht deshalb beim Kochen des gebromten Lactons mit Wasser neben dem ungesättigten Lacton die Ketonsäure.

Phenyllavulinsaure Salze.

Phenyllavulinsaures Calcium.

$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 6\ H_2O$.

In Wasser suspendirte Phenyllävulinsäure löst sich auf Zusatz von überschüssigem kohlensauren Calcium beim Kochen rasch auf. Aus der von überschüssigem kohlensauren Calcium abfiltrirten und stark eingeengten Lösung scheidet sich das Calciumsalz in kleinen Nädelchen ab.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Aus seiner heiss gesättigten Lösung in Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen tafelartigen Kryställchen ab. Das aus Wasser krystallisirte Salz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° verliert. Bei 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser.

0,2009 krystallisirtes lufttrockenes Salz entliessen beim Erhitzen auf 120° 0,0407 gr H_2O und lieferten 0,0514 gr $CaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 6\ H_2O$

	berechnet	gefunden
Ca	7,54 %	7,52 %
6 H_2O	20,3 %	20,26 %

Für H_2O freies Salz $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	9,47 %	9,43 %

Phenyllavulinsaures Baryum.

$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 1\,^1/_2\ H_2O$.

Das Baryumsalz, welches wie das Calciumsalz dargestellt wurde, erhält man aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in kuglig-traubigen Aggregaten, welche aus kleinen Kryställchen zusammengesetzt waren. Das Baryumsalz ist wie das Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich. Das krystallisirte Salz enthält $1\,^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die bei 120° weggehen.

0,2402 gr lufttrockenes Baryumsalz verloren bei 120° 0,0117 gr H_2O und lieferten 0,1027 gr $BaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 1\,^1/_2\ H_2O$

	berechnet	gefunden
Ba	25,1 %	25,12 %
$1\,^1/_2\ H_2O$	4,9 %	4,87 %

Für H_2O freies Salz $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	26,39 %	26,39 %

Phenyllavulinsaures Silber.

$C_{11}H_{11}O_3Ag$.

In wenig Wasser suspendirte Phenyllävulinsäure wurde mit Ammoniak in der Wärme genau neutralisiert und nach dem Erkalten mit einer concentrirten Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene käsige Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in blättrigen Krystallen ab. Doch ist diese Krystallisation immerhin mit Verlust verbunden, da sich ein Teil des Salzes beim

Kochen mit Wasser zersetzt. Das Salz ist dagegen sehr lichtbeständig und konnte einige Tage am Lichte aufbewahrt werden, ohne sich zu färben.

Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Zur Analyse wurde das Silbersalz zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann bei 70—80° getrocknet.

0,2018 gr Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0726 gr Ag.

0,2533 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4135 gr CO_2 und 0,0878 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{11}O_3Ag$

	berechnet	gefunden
C	44,25 %	44,52 %
H	3,67 %	3,85 %
Ag	36,12 %	35,97 %

Verhalten des Phenylbromvalerolacton beim Kochen mit kohlensaurem Natrium.

Phenyllavulinsäure.

2,5 gr gebromtes Lacton wurden in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, mit etwa 150 ccm Wasser übergossen, die wässerige Lösung von 1 gr kohlensaurem Natrium zugegeben und (ca. $^1/_2$ Stunde) erhitzt. (auf 1 Molekül Säure 1 Molekül wasserfreies kohlensaures Natrium) Schon nach kurzer Zeit trat Lösung des gebromten Lactons ein. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel. Da bei

dieser Reaktion neutrale und saure Produkte sich gebildet haben konnten, wurde auch hier der Weg der Trennung mit kohlensaurem Natrium eingeschlagen. Das erhaltene Oel wurde in einem Cylinder mit Wasser übergegossen und mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion durchgeschüttelt. Der alkalischen Lösung konnte mit Aether nichts entzogen werden. Aus angesäuerter Lösung wurde mit Aether eine dicke, gelb gefärbte Flüssigkeit extrahirt, welche in einer Kältemischung erstarrte. Die Struktur der erstarrten Masse war ganz die der Phenyllävulinsäure. Auch zeigte diese Masse dieselben Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse wie die Ketonsäure. Eine Schmelzpunktsbestimmung der aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirten Substanz ergab, dass sich Phenyllävulinsäure gebildet hatte.

Die Reaktion verlief nahezu quantitativ. Wie nun das gebromte Lacton durch Kochen mit kohlensaurem Natrium in die Ketonsäure übergeführt wird, ebenso erhält man beim Kochen des Phenylbromvalerolacton mit Barytwasser diese Säure. Es bildet sich in beiden Fällen wohl zunächst das Phenylangelicalacton, das unter Wasseraufnahme in die Phenyllävulinsäure übergeht.

Wie schon erwähnt, erhält man bei der Behandlung der Phenyldibromvaleriansäure mit kohlensaurem Natrium neben dem gebromten Lacton ein zweites neutrales Produkt, ein Oel. Dieses Oel geht durch Kochen mit Barytwasser in die Phenyllävulinsäure über. Es ist deshalb anzunehmen, dass das neben dem Phenylbromvalerolacton gebildete flüssige neutrale Produkt das ungesättigte Lacton ist.

Verhalten der Phenyllavulinsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam.

1 gr Phenyllävulinsäure wurde in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst und nach und nach unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade eine überschüssige Menge Natriumamalgam zugegeben. Von Zeit zu Zeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, so dass die Lösung nur schwach alkalisch reagirte. Als die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde mit Schwefelsäure angesäuert, vom Quecksilber abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein farbloses Oel, das zur Ueberführung etwa vorhandener Oxysäure in Lacton mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure wenige Minuten aufgekocht wurde. Hierauf wurde in der Kälte mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht. Der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Aether ein farbloses Oel entzogen, das in einer Kältemischung erstarrte. Die erstarrte Masse zeigte gegen Lösungsmittel dasselbe Verhalten wie das Phenylvalerolacton und schmolz, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 33°. Die Phenyllävulinsäure war demnach bei der Reduktion mit Natriumamalgam in das Phenylvalerolacton übergegangen.

Theoretischer Theil.

Der Cinnamenylacrylsäure kommt ihrer Bildungsweise nach der von Fittig klargelegten Perkin'schen Reaktion die Constitution

$$C_6H_5\ CH = CH—CH = CH—COOH$$

zu.

Durch Anlagerung von 2 H-Aatomen wird diese Säure in die Cinnamenylpropionsäure

$$C_6H_5\ CH = CH—CH_2\ CH_2\ COOH$$

übergeführt. Die doppelte Bindung ist hier zwischen γ- und δ-Stellung, wie aus der Bildung der Lactone aus dem Bromwasserstoff- und Bromadditionsprodukte dieser Säure hervorgeht.

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Cinnamenylpropionsäure entsteht das Bromwasserstoffadditionsprodukt, die Phenylbromvaleriansäure. Dieselbe kann das Bromatom sowohl in γ- wie in δ-Stellung besitzen und hat dann die Constitution:

$$\text{I. } C_6H_5\ CH_2\ CHBr—CH_2\ CH_2\ COOH$$

$$\text{II. } C_6H_5\ CHBr\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ COOH.$$

Die Phenylbromvaleriansäure geht beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit kohlensaurem Natrium in ein Lacton, das Phenylvalerolacton, über.

Ich neige zu der Ansicht, dass dasselbe ein γ-Lacton ist. Die Reaktion hierbei ist dann folgende:

$$C_6H_5\ CH_2\ CHBr\ CH_2\ CH_2\ COOH =$$

$$C_6H_5\ CH_2\ \underset{\underset{O}{|}}{CH} — CH_2\ \underset{\underset{CO}{|}}{CH_2} + BrH$$

In Uebereinstimmung mit dem Phenylbutyrolacton entspricht dem Phenylvalerolacton eine einigermassen beständige

Oxysäure. Da die Phenyloxybuttersäure sicher als eine γ-Oxysäure erkannt ist und die Phenyloxyvaleriansäure sich derselben in ihrem Verhalten anschliesst, so ist sie wohl als eine γ-Oxysäure aufzufassen:

$$C_6H_5\ CH_2\ CH(OH)\ CH_2\ CH_2\ COOH.$$

Die Phenylbromvaleriansäure verhält sich demnach analog wie die Bromwasserstoffadditionsprodukte der ungesättigten einbasischen Säuren, welche die doppelte Bindung in γ- und δ-Stellung besitzen.

Die Phenyldibromvaleriansäure hat unzweifelhaft die Constitution:

$$C_6H_5\ CHBr\ CHBr{-}CH_2\ CH_2\ COOH.$$

Dieselbe geht beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium in ein gebromtes Lacton über. Das Phenylbromvalerolacton kann ein γ- oder ein δ-Lacton sein.

I. $C_6H_5\ CHBr\ CH\ CH_2\ CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\ ---\ CO$

II. $C_6H_5\ CH{-}CHBr{-}CH_2\ CH_2$
$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\quad O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CO$

Das Verhalten desselben macht es indes ausserordentlich wahrscheinlich, dass es als γ-Lacton aufgefasst werden muss. Es erfolgt seine Bildung dann nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\ CHBr\ CHBr\ CH_2\ CH_2\ COOH =$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (Na)$$
$$C_6H_5\ CHBr{-}CH{-}CH_2\ CH_2 + Br\ H$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |\qquad\qquad\quad (Na)$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O\ ---\ CO$$

Das gebromte Lacton geht beim Kochen mit Wasser unter Bromwasserstoffabspaltung in ein ungesättigtes Lacton,

in das Phenylangelicalacton, über. Die Reaktion hierbei ist folgende:

$$C_6H_5\ CHBr\ CH{-}CH_2\ CH_2 = C_6H_5\ CH = C{-}CH_2{-}CH_2 + BrH$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O{-}\!-\!-\!-CO\qquad\qquad\quad O{-}\!-\!-\!-CO$$

Teilweise entsteht letzteres schon bei der Darstellung des gebromten Lactons aus Phenyldibromvaleriansäure und kohlensaurem Natrium. Das Phenylangelicalacton steht in nächster Beziehung zu dem β-Angelicalacton von Wolff.[1] Das β-Angelicalacton geht mit Wasser sehr langsam, mit Barytwasser schneller in die Ketonsäure, Lävulinsäure, über. Ebenso wird das Phenylangelicalacton bei längerem Kochen mit Wasser und schon bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit Barytwasser unter Wasseraufnahme in die Ketonsäure, Phenyllävulinsäure, übergeführt. Es entsteht wohl zunächst die ungesättigte Oxysäure

$$C_6H_5\ CH = C{-}CH_2\ CH_2 + H_2O = C_6H_5\ CH = C(OH){-}CH_2{-}CH_2\ COOH$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O{-}\!-\!-\!-CO$$

Diese lagert sich sofort in die isomere Ketonsäure

$$C_6H_5\ CH_2\ CO\ CH_2\ CH_2\ COOH$$

um.

Beim Kochen des Phenylbromvalerolacton mit Wasser bildet sich schon neben dem Phenylangelicalacton durch teilweise weitere Zersetzung die Phenyllävulinsäure in geringer Menge.

Die Phenyllävulinsäure entsteht auch direkt durch Kochen des gebromten Lactons mit Barytwasser oder kohlensaurem Natrium. Hierbei wird sich zunächst das ungesättigte Lacton bilden, das sofort weiter in die Ketonsäure übergeführt wird.

---

[1] Ann. 229.

$$C_6H_5\ CHBr{-}CH{-}CH_2\ CH_2\ -\ BrH\ +\ H_2O\ =$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\quad O{-}\!-\!-\!-\!-\!-{-}CO$$

$$C_6H_5\ CH_2\ CO\ CH_2\ CH_2\ COOH$$

Dass die Phenyllävulinsäure eine Retonsäure ist, ist dadurch bewiesen, dass sie bei der Reduktion mit Natriumamalgam in ein Lacton übergeht, und zwar ist letzteres identisch mit dem aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukte der Cinnamenylpropionsäure erhaltenen Phenylvalerolacton.

$$C_6H_5\ CH_2\ CO\ CH_2\ CH_2\ COOH\ +\ 2\ H\ =$$

$$C_6H_5\ CH_2\ CH(OH)\ CH_2\ CH_2\ COOH\ =$$

$$C_6H_5\ CH_2\ CH{-}CH_2{-}CH_2$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O{-}\!-\!-\!-\!-\!-{-}CO\ +\ H_2O$$

Vergleichen wir diese Resultate mit den von Schiffer erhaltenen, so ergibt sich Folgendes: Die Phenyldibromvaleriansäure ebenso wie die Dibromvaleriansäure und die Phenyldibrombuttersäure gehen beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium zunächst in gebromte Lactone über. Diese Reaktion dürfte wohl allgemein sein bei den Dibromiden der ungesättigten Säuren, welche das Brom in $\gamma\delta$- oder $\beta\gamma$-Stellung enthalten.

Die Phenyldibrombuttersäure und die Dibromvaleriansäure unterscheiden sich dadurch, dass die erstere bei dieser Reaktion neben gebromtem Lacton ein Oxylacton gibt. Die Phenyldibromvaleriansäure gibt hierbei kein Oxylacton und schliesst sich dadurch an die Dibromvaleriansäure an.

Es wäre nun theoretisch zu erwarten, dass das Phenylbromvalerolacton sich ebenso verhalte wie das entsprechende Bromvalerolacton. Während aber letzteres beim Kochen mit Wasser in eine Dioxysäure übergeht, so liefert ersteres ungesättigtes Lacton und Ketonsäure.

Das Phenylbromvalerolacton schliesst sich somit mehr an das Phenylbrombutyrolacton an, welches ebenfalls eine Ketonsäure liefert. Dagegen entsteht beim Kochen des Phenylbromvalerolactons mit Wasser als Zwischenprodukt ein ungesättigtes Lacton, welches bei dem Phenylbrombutyrolacton nicht isolirt werden konnte. Hierdurch ist auch der unverständliche Uebergang des Phenylbrombutyrolactons in die Ketonsäure aufgeklärt.

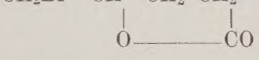
Keine dieser drei Reihen von Versuchen zeigt demnach vollständige Uebereinstimmung mit der andern, wie das aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

1. Dibromvaleriansäure: gibt gebromtes Lacton.
   $CH_2Br\ CHBr\ CH_2\ CH_2\ COOH$

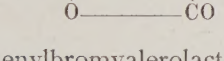
2. Phenyldibrombuttersäure: gibt gebromtes Lacton und
   $C_6H_5\ CHBr\ CHBr\ CH_2\ COOH$ Oxylacton.

3. Phenyldibromvaleriansäure: gibt gebromtes Lacton
   $C_6H_5\ CHBr\ CHBr\ CH_2\ CH_2\ COOH$ und ungesättigtes Lacton.

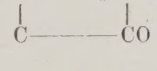
1. Bromvalerolacton: gibt Dioxysäure.



2. Phenylbrombutyrolacton: gibt Ketonsäure.



5. Phenylbromvalerolacton: gibt ungesättigtes Lacton und Ketonsäure.



Es ist deshalb zweifelhaft, ob bei den Bromadditionsprodukten der ungesättigten Säuren, welche die doppelte Bindung in $\beta\gamma$ oder $\gamma\delta$ enthalten, ebensolche Gesetzmässigkeiten vorhanden sind wie bei den BrH-additionsprodukten derselben.

Curriculum vitae.

Geboren am 5. April 1865 zu Obermoschel in der bayerischen Pfalz als Sohn des dort wohnenden Privatmanns Ludwig Stern, besuchte ich zunächst die dortige Volksschule, wurde durch Privatunterricht zum Besuche der Realschule vorbereitet, besuchte die Realschulen Kaiserslautern und Zweibrücken und absolvirte die letztere im Sommer 1881. Dann trat ich auf die Industrieschule Kaiserslautern über und absolvirte diese Schule nach Durchlauf der beiden Kurse im Sommer 1883. In dem Wintersemester 1883/84 bezog ich die Universität Würzburg, verblieb daselbst 2 Semester, studirte weitere 2 Semester an der Universität München und die letztverflossenen 5 Semester an der Universität Strassburg.

Während meiner Studienzeit genoss ich den Unterricht der Herren Professoren und Docenten:

Wislicenus, Kohlrausch, Sandberger, Selling, Bischoff in Würzburg;

v. Baeyer, Zittel, Radlkoffer, Zimmermann und v. Pechmann in München;

Fittig, Bücking, Kundt, Wolff in Strassburg.

Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.